




Appl. No. 09/604,097
Doc. Ref. AD49

DOPING OF SEMICONDUCTOR CRYSTAL HAVING WIDE FORBIDDEN BAND WIDTH

Patent number: JP2111016
Publication date: 1990-04-24
Inventor: GERTRUDE F NEUMARK
Applicant: GERTRUDE F NEUMARK
Classification:
- **international:** H01L21/208; C30B29/48; C30B31/06; H01L21/365;
H01L33/00
- **european:**
Application number: JP19890209711 19890815
Priority number(s):

Also published as:

 EP0356059 (A2)
 EP0356059 (A3)
 EP0356059 (B1)

Abstract of JP2111016

PURPOSE: To obtain a material, having a wide forbidden band width which has low resistance by increasing a first dopant amount introduced into the crystal to a level higher than solubility of first-dopant in the crystal when introduced alone, then priority-wise removing a second dopant first.

CONSTITUTION: When dopants are introduced into a semiconductor crystal, having a wide forbidden-band width, the crystal is processed by first and second compensation dopants having different moving speeds. The two types of dopants of substantially the same amount are introduced into at least a part of the crystal, such that the concentration of a dopant having a lower moving speed exceeds its solubility, when it is introduced without the presence of the other dopant having a higher moving speed. Next, the dopant having the higher moving speed is priority-wise removed, and the nonequilibrium concentration of the dopant having the lower moving speed is left. From this, a semiconductor with a wide forbidden band width is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

** 検索回答[S1] ** ファイル(P) 様式(P008) 99/11/26 1/ 1
 *** 特許出願 平 01-209711[H 1. 8.15] 請求(1) 出願種別 (通常) ***
 特開平 02-111016[H 2. 4.24] 特公 [] 登録 2908815[H11. 4. 2]
 公報発行日[H11. 6.21]
 名称 少なくとも 1. 4 電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶の
 ドーピング方法
 出願人 US- ガートルード エフ ニューマーク
 発明者 ガートルード エフ ニューマーク
 I P C C30B 31/06 C30B 29/48 H01L 33/00
 H01S 3/19
 F I C30B 29/48 C30B 31/06 H01L 33/00 D
 H01L 21/365 H01L 21/208 Z H01S 3/19 H01S 5/00
 広域 422,131 (R116)
 代理人 杉村 暁秀 (5925) 他(0)
 優先権 (US) [1988/08/15] (88 232405
 US) [1988/08/22] (88 234802) [] ()
 関連種別 () 原出願番号 () 原登録番号 ()
 基準日 (優先権日) [昭 63. 8.15] 遡及日 [] ()
 審査異議有効数 () 請求項の数 (007) 権利譲渡/実施許諾 (共に無し)
 査定種別 (登録査定-) [平 11. 3. 9] 最終処分 (登録) [平 11. 4. 2]
 審査種別 (通常審査)
 審査記録 (A63 願書 ,平 1. 8.15,14000:)
 (A23 番号通知,平 1. 9. 8, :) (A79 優先証明,平 1.11. 7, :)
 (A523 補正書 ,平 1.11. 7, :) (A111 願書指令,平 1.11.28, :)
 (A781 上申書 ,平 1.12. 1, :) (A621 審査請求,平 8. 6. 7,03200:)
 (A901 伺い書 ,平 10. 9. 2, :) (A902 伺い回答,平 10. 9.10, :)
 (A131 拒絶理由,平 10. 9.29, :) (A523 補正書 ,平 10.12.25, :)
 (A53 意見書 ,平 10.12.25, :) (A01 登録査定,平 11. 3. 9, :)
 (A61 登録納付,平 11. 3.26, :)
 *** 審判 [] 種別[] ***
 審判請求人 .
 請求人代理人 () 異議有効数 ()
 被請求人 .
 異議申立人 () .
 異議申立請求項() () 異議決定種別() []
 審判最終処分() 確定日 []
 異議決定分類 ()
 審決分類
 審判/異議記録
 登録記録 (R01 登録査定,平 11. 3. 9, :01)
 (R100 設定納付,平 11. 3.26, :01)
 (R150 登録証 ,平 11. 4. 9, :01)
 最終納付年分 3 年分
 本権利抹消日 [] 閉鎖登録日 []
 権利者 US- ガートルード エフ ニューマーク

?
 logoff

ニューマーク特許 第 2908815 号

独立クレームは請求項 1 と請求項 7

【請求項 1】

- ・ 少なくとも 1.4 電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶に、ドーバントを非平衡的に導入するに当り、
- ・ 移動度の異なる第 1 及び第 2 補償ドーバントの存在で結晶を処理し、ほぼ等量の前記 2 種のドーバントを結晶の少なくとも一部に導入して、
- ・ 結晶の前記部分中の 2 種のドーバントのうちの移動度の小さいものの濃度が 2 種のドーバントのうち移動度の大きいものも不存在における移動度の小さいドーバントのその中の溶解度を超えるようにし、
- ・ 次いでそれから 2 種のドーバントのうち移動度の大きいものを優先的に除き、
- ・ これにより結晶の前記部分中に移動度の小さいドーバントの非平衡濃度を残す段階を備えることを特徴とする、少なくとも 1.4 電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶のドーピング方法

【請求項 7】

- ・ 少なくとも 1.4 電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶中に p-n 接合ダイオードを形成するに当り、
- 1. 一つの導電率型の半導体の結晶を準備し、この結晶の表面上に第 1 及び第 2 ドーバントの補償対をほぼ等しい量で含むエピタキシャル層を成長させ、層中の第 1 ドーバントの濃度が第 2 ドーバントの不存在下における層中での第 1 ドーバントの溶解度を超えるようにし、ここで第 1 ドーバントは前記結晶中の導電率型と反対の導電率型の特性を有し、しかも第 2 ドーバントより移動度が小さいものとし、
- 2. 次いで選択的に第 2 ドーバントを層から除き、層を反対の導電率型に残し
- 3. 層に残るドーバントが主として非平衡濃度にある第 1 ドーバントであるようにする段階を備えることを特徴とする、
- ・ 少なくとも 1.4 電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶中に p-n 接合ダイオードを形成する方法

つまり、ワイドギャップ半導体中に、所望のドーバントを導入するにあたり、移動度のより大きい補償ドーバント（アクセプタが所望ならドナー、ドナーが所望ならアクセプタ）を組み合わせることで、高濃度に導入できる。そののち、加熱などの方法によって、移動度の大きな補償ドーバントだけを取り除くことで、所望のドーバントが高濃度で結晶中に残る。以上のようにして低抵抗のワイドギャップ半導体を作ることができるというのが本発明である。

発明の詳細において、

- ・最初に n 型 ZnSe スライスを既知の方法で製造する。(Applied Physics Letters 第 27 巻、第 2 号、1975 年 7 月 15 日、74～77 頁「p-n 接合亜鉛スルホセレンド及びセレン化亜鉛発光ダイオード」)
- ・次いで n 型スライスの一面上にエピタキシャル p 型層をたとえば 5～10 ミクロンの厚さで成長させる。(Physical Review B 第 27 巻、第 4 号、1983 年 2 月 15 日、2419～2428 頁「セレン化亜鉛中の浅い窒素アクセプタのイオン化エネルギー」) のように窒素をドーブした層を成長できる。
- ・次いで既知の仕方、リチウムをエピタキシャル層から優先的に取り除く。適当な操作は (Journal of Applied Physics 53(2)巻、1982 年 2 月、1248～1250 頁の「発光ダイオード製造に使用される ZnSe 中結晶中の残存不純物の変動」) のようにスライスを 600～1000℃の範囲内で亜鉛蒸気中、インジウム、ガリウム、タリウムのいずれかとともに加熱することである。

これに電極を付けたら約 460nm の波長の青色光を放出すると記載されている。

さらに、発光 p-n 接合ダイオードはテルル化亜鉛でこの発明の他の例に従って次のようにつくることができるとして、

- ・ZnTe の p 型結晶は、(Solid State Communications 第 29 巻、35～38 頁、Pergamon Press Ltd. 「アニールしたテルル化亜鉛中の Li 偏析の SEM 及び光ルミネッセンス研究」) のようにブリッジマン技術により成長された。
- ・次いで、既知の仕方、MOCVD を用いて、スライス上面に n 型エピタキシャル層を成長させる。第 1 ドーパントは塩素、第 2 (補償) ドーパントはリチウム。
- ・次いで、例えば、(Solid State Communications 第 29 巻、35～38 頁、Pergamon Press Ltd. 「アニールしたテルル化亜鉛中の Li 偏析の SEM 及び光ルミネッセンス研究」) で報告されているようにテルル化亜鉛スライスを亜鉛雰囲気中加熱して移動度の高いリチウムを優先的に除く。

また水素を補償ドーパントとして使用する例として、

- ・p 型セレン化亜鉛を従来の方法により、通常より高い温度、すなわち、400 度以上で製造することができる。水素は所望のアクセプタドーパントと共に同時に導入され、補償ドーパントとしてアクセプタ不純物の溶解濃度を増す。
- ・所望のアクセプタ又はドナー不純物を半導体中に残しながら補償水素を選択的に取り除く若干の方法が知られている。例えば約 100～500℃、いっそう好ましくは約 150～450℃の温度が一般に有効である。
- ・水素を抽出する他の既知方法を用いることができる。例えば p 型セレン化亜鉛のような

半導体を水素に対する親和力を有する金属の存在下に加熱するゲッタ法を用いることができる。

すなわち、請求項1の実施である水素を補償ドーバントとして利用した例では、

- ・従来の方法により、水素と所望のドーバントを導入したp型セレン化亜鉛を製造し、
- ・既知の方法で水素のみを選択的に取り除く。

と記載されているし、請求項7は、

- 1.一つの導電率型の半導体の結晶を準備し、n型ZnSeスライスを既知の方法で製造する。

(Applied Physics Letters 第27巻、第2号、1975年7月15日、74～77頁「p-n接合亜鉛スルホセレンド及びセレン化亜鉛発光ダイオード」)この結晶の表面上に第1《空素》及び第2ドーバント《リチウム》の補償対をほぼ等しい量で含むエピタキシャル層を成長させ、(Physical Review B 第27巻、第4号、1983年2月15日、2419～2428頁「セレン化亜鉛中の浅い空素アクセプタのイオン化エネルギー」)層中の第1ドーバントの濃度が第2ドーバントの不存在下における層中での第1ドーバントの溶解度を超えるようにし、ここで第1ドーバントは前記結晶中の導電率型と反対の導電率型の特性を有し、しかも第2ドーバントより移動度が小さいものとし、

- 2.次いで選択的に第2ドーバントを層から除き、層を反対の導電率型に残し(Journal of Applied Physics 53(2)巻、1982年2月、1248～1250頁の「発光ダイオード製造に使用されるZnSe中結晶中の残存不純物の変動」)

- 3.層に残るドーバントが主として非平衡濃度にある第1ドーバントであるようにする段階を備えることを特徴とする、という3つの段階がすべて公知技術によって開示されている。

さらに、原文を読まなければわからないが、(Solid State Communications 第29巻、35～38頁、Pergamon Press Ltd. 「アニールしたテルル化亜鉛中のLi偏析のSEM及び光ルミネッセンス研究」)には、ZnTeのp型結晶の成長方法と塩素と、リチウムという補償ドーバントを導入したエピタキシャル層からリチウムを選択的に取り除く方法が開示されていると明細書中に記載されている。つまりn層の成長段階が記載されているかどうかはまだわからないが、n層から補償ドーバントを選択的に取り除く方法が開示されているのであるから、これはまさに本件発明の特徴を開示しているといえる。

このようにこの特許明細書にはこの発明は公知技術を組み合わせること、または公知技術を実施することで実施できると書いてあり、新規性があるとは考えられない。

n 型 ZnSe スライスを既知の方法で製造する。

(Applied Physics Letters 第 27 巻、第 2 号、1975 年 7 月 15 日、74~77 頁「p-n 接合亜鉛スルホセレンド及びセレン化亜鉛発光ダイオード p-n junction zinc sulfo-selenide and zinc selenide light-emitting diodes」)

n 型スライスの一面上にエピタキシャル p 型層をたとえば 5~10 ミクロンの厚さで成長させる。

(Physical Review B 第 27 巻、第 4 号、1983 年 2 月 15 日、2419~2428 頁「セレン化亜鉛中の浅い窒素アクセプタのイオン化エネルギー Ionization energy of the shallow nitrogen acceptor in zinc selenide」)

選択的に補償ドーパント (リチウム) を取り除く。

(Journal of Applied Physics 53(2)巻、1982 年 2 月、1248~1250 頁の「発光ダイオード製造に使用される ZnSe 中結晶中の残存不純物の変動 The variation of residual impurities in ZnSe crystals used in light-emitting diode fabrications」)

ZnTe の p 型結晶の成長及び、塩素とリチウムとを導入したエピタキシャル層からリチウムの選択的に取り除く。

(Solid State Communications 第 29 巻、1979 年、35~38 頁、Pergamon Press Ltd. 「アニールしたテルル化亜鉛中の Li 偏析の SEM 及び光ルミネッセンス研究 SEM and photoluminescence study of Li segregation in annealed zinc telluride」)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 9 0 8 8 1 5 号

(45) 発行日 平成11年(1999)6月21日

(24) 登録日 平成11年(1999)4月2日

(51) Int. Cl. *

識別記号

F I

C 3 0 B 31/06

C 3 0 B 31/06

29/48

29/48

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

D

H 0 1 S 3/19

H 0 1 S 3/19

請求項の数 7

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 - 2 0 9 7 1 1

(22) 出願日 平成1年(1989)8月15日

(65) 公開番号 特開平 2 - 1 1 1 0 1 6

(43) 公開日 平成2年(1990)4月24日

審査請求日 平成8年(1996)6月7日

(31) 優先権主張番号 2 3 2 4 0 5

(32) 優先日 1 9 8 8 年 8 月 1 5 日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 2 3 4 8 0 2

(32) 優先日 1 9 8 8 年 8 月 2 2 日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 999999999

ガートルード・エフ・ニューマーク

アメリカ合衆国ニューヨーク州 10530

ハーツデイル オールド コロニー ロー
ド 153

(72) 発明者 ガートルード・エフ・ニューマーク

アメリカ合衆国ニューヨーク州 10530

ハーツデイル オールド コロニー ロー
ド 153

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

審査官 五十棲 毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも 1. 4 電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶のドーピング方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1. 4 電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶にドーパントを非平衡的に導入するに当り、移動度の異なる第 1 及び第 2 補償ドーパントの存在で結晶を処理し、ほぼ等量の前記 2 種のドーパントを結晶の少なくとも一部分に導入して、結晶の前記部分中の 2 種のドーパントのうちの移動度の小さいものの濃度が 2 種のドーパントのうちの移動度の大きいものの不存在における移動度の小さいドーパントのその中での溶解度を超えるようにし、次いでそれから 2 種のドーパントのうちの移動度の大きいものを優先的に除き、これにより結晶の前記部分中に移動度の小さいドーパントの非平衡濃度を残す段階をそなえることを特徴とする、少なくとも 1. 4 電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶のドーピング方法。

2

【請求項 2】 半導体がセレン化亜鉛であり、移動度の大きいドーパントがリチウムで、移動度の小さいドーパントが窒素である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 半導体がセレン化亜鉛であり、移動度の大きいドーパントが水素で、移動度の小さいドーパントが窒素である請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 半導体がテルル化亜鉛であり、移動度の大きいドーパントがリチウムで、移動度の小さいドーパントが窒素である請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 半導体がテルル化亜鉛であり、移動度の大きいドーパントが水素で、移動度の小さいドーパントが窒素である請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】 結晶内で移動度の大きいドーパントが間置き位置を経て動くことができ、移動度の小さいドーパントが置換位置にある請求項 1 記載の方法。

NC 028703

【請求項7】少なくとも、4電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶中にp-n接合ダイオードを形成するに当り、

一つの導電率型の半導体の結晶を準備し、この結晶の表面上に第1及び第2ドーバントの補償対をほぼ等しい量で含むエピタキシャル層を成長させ、層中の第1ドーバントの濃度が第2ドーバントの不存在下における層中での第1ドーバントの溶解度を超えるようにし、ここで第1ドーバントは前記結晶の導電率型と反対の導電率型の特性を有し、しかも第2ドーバントより移動度が小さいものとし、

次いで、選択的に第2ドーバントを層から除き、層を反対の導電率型に残し、層に残るドーバントが主として非平衡濃度にある第1ドーバントであるようにする段階をそなえることを特徴とする、少なくとも、4電子ボルトの禁止帯幅を有する広禁止帯幅半導体の結晶中にp-n接合ダイオードを形成する方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

この発明は、電子デバイス用広禁止帯幅半導体の結晶の製造方法に関する。

半導体結晶が精巧な電子デバイスの製造において大いに興味があることは、知られている。半導体結晶の有用な特性は、結晶を形成する特定の半導体だけでなく、結晶格子に取り入れられたドナー又はアクセプタドーバントのこん跡量にも大いに依存する。これらのドーバントは、結晶の有用な電子特性を決定する正孔及び電子電荷キャリアを与える。

多くの潜在的に有用な半導体結晶、特に、ホスト材料が広禁止帯幅半導体（少なくとも、4電子ボルトの禁止帯幅）である、セレン化亜鉛のような半導体結晶においては、良好なp-n接合、すなわち、n型及びp型の両導電率を得るために両方の型のドーバントの十分な量を再現性をもって結晶格子中に組み入れることが困難であった。その結果、このような半導体をバイポーラ導電率が重要であるデバイスに広く使用することは、実際的でなかった。

特に、「良（well）」（ 10^3 オーム・cm以下の抵抗率を有するとして定義される。）導電するn型セレン化亜鉛は利用することができたが、p型セレン化亜鉛の場合は、そうでなかった。良導電するn型セレン化亜鉛を製造する標準方法は、アニールにより銅のような不純物を抽出することを含む。このようなアニールは、塊状材料の製造中偶然に入った銅を抽出することが知られている。

最近、n型セレン化亜鉛が有機金属化合物法（MOCVD）及び分子線エピタキシー（MBE）のような低温成長方法を用いて適当なドーバントを選択的に組み込んで製造された。

しかし、p型セレン化亜鉛に関しては、再現性をもつ

て信頼して「良導電」材料を得ることは、困難であった。このような材料がLEDの導入により実現されたと最近請求された。他にこれが熱処理及び拡散によるガリウム、インジウム又はタリウムの導入により得られたという請求がある。しかし、これらの技術の理解が乏しく、これらの技術を商品に適用する信頼は、ほとんどなかった。

セレン化亜鉛、硫化亜鉛、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、テルル化亜鉛及びダイヤモンドのような、ドーブするのが困難な広禁止帯幅半導体をドーブする良好に制御しやすいよりよく理解される技術が要求されている。

発明の要約

発明者は、エネルギー及び溶解度の問題が議論している種類の結晶中に特定のドーバントを組み入れる場合の基本的難点であると考え、このような考察は、広禁止帯幅材料におけるドナー及びアクセプタの間の強い補償（compensation）傾向を示している。したがって、十分な導電率の達成には、「非平衡不純物導入」が必要である。この用語は、特定の温度及び補償種濃度におけるドーバントの平衡溶解度を超えるドーバント（不純物）の導入を意味する。これも知られているように、所定温度におけるドナー又はアクセプタの溶解度は、補償種の濃度の増加とともに増加するので、事実上補償がドーバントの溶解度を増加させる。

更に、実際に有用であるためには、前記非平衡導入が動作温度において適度な時間にわたって持続する必要がある、したがって、ドーバントが最初の非平衡導入後、結晶格子内に閉じ込められたまま残る程度に所望ドーバントの移動度が十分低くなければならない。

非平衡導入を達成するには、種々の技術が可能である。最も簡単なのは、所望のドーバント種をその移動度と溶解度が高い温度で導入し、次いでドーバントを格子内に閉じ込めるために移動度の小さい低温に迅速に急冷することである。両性ドーバントの好ましい位置が温度の関数でありうる、この変形が示された。しかし、非平衡濃度を達成するこれらの技術は、特に「良導電」を得るのが困難な広禁止帯幅材料に関して有用性に限界がある。

この発明の特徴は、過去に偶然含まれることもできた現象を最適パラメータをもって意識的に利用する、非平衡濃度達成の解決法である。本発明者の新技術においては、所望の第1ドーバント種をある濃度、好ましくはほとんど同じ濃度の適当な第2補償種、有利なのはいつそう低い温度でより移動しやすいものと共に興味のある半導体中に導入する。補償種は、所望ドーバントの導入濃度が補償種が存在しない場合の平衡値より大きいように所望ドーバントの溶解度を増加させる作用がある。次いで、習熟した仕方、移動度の大きい補償種を優先的に除く。所望ドーバント濃度に極めて一致する濃度の選ば

れた移動度の大きい補償種の導入は、他の、恐らく移動度のより小さい補償種の導入を防止又は低減する。この場合、選択された移動度の大きい補償種の除去後、ホスト結晶に残るドーパントは、圧倒的に所望ドーパントのみとなり、これにより材料は、所望ドーパントにより与えられる型の高導電率を有する。

この発明に従う方法の説明例において、リチウムを含む融液物からの液相エピタキシャル成長 (LPE) によりセレン化亜鉛層に空素を p 型ドーパした。空素のドーピングは、本質的にフィジカル・レビュー (Physical Review) B, 第27巻, 第4号, 1983年2月15日, 2419~2428頁で発表された「セレン化亜鉛中の浅い空素アクセプタのイオン化エネルギー」と題する論文に記載される仕方アンモニア (NH_3) を用いることにより達成することができる。得られた層において、空素がセレン位置にアクセプタとして置換され、リチウムが間げき位置に導入され、ここでドナーとして作用する。層を、その成長後、インジウム、ガリウム又はタリウム蒸気とともに亜鉛蒸気中約900℃の温度に加熱する。この加熱は、拡散がいっそう速いリチウムを層から選択的にゲッタし、これにより、層に主として空素をドーパした状態をもたらす。層を高導電率 p 型とするのに役立つ。p-n 接合を形成する場合、リチウム-空素エピタキシャル層を成長させる LPE 法において n 型セレン化亜鉛結晶を基板として使用する。基板として使用する結晶は、セレン化亜鉛内を徐々に拡散するだけなので、リチウムをゲッタする段階中わずかしが失われぬ、ヨウ素のようなドナーを支配的ドーパントとして包含する n 型であることを有利である。

更に、水素を所望の第1ドーパントとともに同時に導入し、該水素量を、n 型か p 型かのいずれかの材料をつくる第1ドーパントのセレン化亜鉛中の濃度が第1ドーパント単独の場合の溶解度を超えるようなほぼ等価量とすることができる。水素は、p 型ドーパントを補償するドナー不純物として作用するか、n 型ドーパントを補償するアクセプタ不純物として作用することができる。いずれの場合でも、所望のドーパントの有効溶解度が増加され、移動度のより大きい水素を優先的に除去した後、半導体塊の抵抗率は、所望ドーパント単独の導入で達成しうる抵抗率より低い。

発明の詳細

添付図面によって、この発明を説明する。

第1図に示す、発光ダイオードとして使用するのに適する層12及び14をそなえる p-n 接合セレン化亜鉛ダイオード10は、次のようにして製造される。

最初に、セレン化亜鉛の n 型スライス2を既知の仕方、例えば、アブライド・フィジクス・レターズ (Applied Physics Letters)、第27巻、第2号、1975年7月15日、74~77頁における、「p-n 接合亜鉛スルホセレンド及びセレン化亜鉛発光ダイオード」という表題の

論文に記載されるような仕方でも製造する。これは、ヨウ素移送技術による n 型セレン化亜鉛の単結晶ボウルの製造、(111) 平面に平行なスライスの切断及びスライスの融液亜鉛中でのアニールを含む。得られた材料は、 $10^{17} \sim 10^{18}/\text{cc}^3$ のヨウ素濃度に対応して、1オーム-cm程度の抵抗率を有するようにされる。スライスは、約mm厚さと0.5cmの半径を有することが望ましい。

次いで、n 型スライス12の一面上にエピタキシャル p 型層14を、代表的に5~10ミクロンの厚さで—ただしこれより薄い層を用いることも可能—成長させる。この層は、前記フィジカル・レビュー B の論文を引用して前に述べた仕方でもリチウムと空素の両方を適当な量で含むように LPE により成長させるのが有利である。添加量は、実験的に決定するのが最良であるが、成長するエピタキシャル層においてリチウムと空素のほぼ等濃度を、有利には $10^{17} \sim 10^{18}/\text{cc}^3$ の範囲で提供するのに十分であるべきである。融液物中の各の量の量がほぼ等しい限り、このような広禁止帯幅結晶中での強い補償効果のために2種のドーパントのほぼ等量が結晶中に導入される。リチウムの存在が空素の有効溶解度を増加させるので、セレン化亜鉛中に、前記のように通常では非平衡である濃度を導入することができる。

次いで、既知の仕方でも、リチウムをエピタキシャル層から優先的に除く。これは、セレン化亜鉛中の空素とヨウ素の移動度がこの温度範囲でははるかにリチウムより低いので実施可能である。約 $10^{17}/\text{cc}^3$ の空素濃度を有する p 型エピタキシャル層が生ずる。適当な操作は、ジャーナル・オブ・アブライド・フィジクス (J. Appl. Phys.) 53 (2) 巻、1982年2月、1248~1250頁の「発光ダイオード製造に使用される ZnSe 結晶中の残存不純物の変動」と題する論文に示されるように、スライス200~1000℃の範囲内で亜鉛蒸気中、インジウム、ガリウム、タリウムのいずれかとともに加熱することである。

ダイオードを完成するために、金の薄層6を p 型層上に堆積させ、ダイオードの二つの電極の一つとする。インジウムの点状体18をスライスの底面上に堆積させてダイオードの他の電極として役立てる。これにより、適当な電圧を二つの電極間に印加した場合、励起される放出光の出口に自由に使用できる底面のかかなりの部分が残る。このようなダイオードは、約60μmの波長の青色光を放出する。

もち論、放出光の出口を十分明けるように環形電極を含む他の電極配置が可能である。

更に、この発明の原理は、セレン化亜鉛以外の広禁止帯幅半導体を用いるデバイスの製造に適用することができる。

発光 p-n 接合ダイオードは、テルル化亜鉛でこの発明の他の例に従って次のようにつくることができる。

ZnTe の p 型結晶は、ソリッド・ステート・コミュニケーションズ (Solid State Communications) 第29巻、35

～38頁、パーガモン・プレス・リミテッド Pergamon Press Ltd.) 1979年で発表された「アニールしたテルル化亜鉛中のLi偏析のSEM及び光ルミネッセンス研究」という表題の論文で議論されるようにブリッジマン (Bridge-man) 技術によりTeに富む溶液から成長された。次いで、既知の仕方、有機金属化合物法 (MOCVD) を用いて、スライスの上面にn-型エピタキシャル層を成長させる。この場合には、エピタキシャル層に第1ドーパントとして塩素を、補償すなわち第2ドーパントとしてリチウムをドーピングする。塩素は、テルル化亜鉛中テルル置換位置でドナーであり、他方、リチウムは、亜鉛置換位置でアクセプタとして作用する。更に、塩素は、その大きなイオンの大きさのために、リチウムより移動度が小さい。

前記のように、リチウムの存在は、前に論じたように塩素の有効溶解度を増すことにより通常可能である濃度より高い濃度の塩素のエピタキシャル層への導入を可能にする。再び、エピタキシャル層に導入された各の量は、ほぼ等しくする。

次いで、例えば、ソリッド・ステート・コミュニケーションズ、第29巻、35～38頁、パーガモン・プレス・リミテッド、1979年の「アニールしたテルル化亜鉛中のLi偏析のSEM及び光ルミネッセンス研究」と題する論文で報告されるようにテルル化亜鉛スライスを亜鉛雰囲気中加熱していっそう移動度の高いリチウムを優先的に除く。したがって、塩素がエピタキシャル層中で支配的にドーパントとなり、エピタキシャル層がn-型となる。前と同様に、適当な電極をスライスの反対面に設けてダイオードを形成する。

この発明の別の例において、水素を第2補償ドーパントとして利用し、所望の第1ドーパントと共に適当な濃度で半導体中に同時に拡散させる。また、水素は、補償ドナーか補償アクセプタのいずれかでありうる点で両性でもある。いっそう広範な議論は、パートン、エス・ジェイ (Pearlman, S. J.) ら、アプライド・フィジックス (Appl. Phys.) A43巻、153頁 (1987年) 及びジョンソン・エヌ・エム (Johnson N. M.) らPhys. Rev. Lett. 56巻、769頁 (1986年) に見られる。CdTe中のアクセプタは、ブードカ・エイ (Boudoukha, A.) らJ. Cryst. Growth、72巻、226頁 (1985年) に更に論ぜられるように水素を約50℃で導入することにより中和された。また、水素は、トーマス・ピー・ジー (Thomas, P. G.) ら、J. Chem. Phys. 第25巻、1136頁 (1956年) にいっそう詳細に論ぜられるようにZnO中に約500～700℃で導入される場合、ドナーとしても作用する。

所望ドーパントと共に水素を補償ドーパントとして導入することは、単独で導入するより大きく所望ドーパントの溶解度を増加する。次いで、水素を優先的に除き、所望ドーパントのはるかに減少した補償、したがってはるかに低い抵抗率を有する半導体が達成される。この別

の例は、ドナー補償体を混入する傾向を有する他の広禁止帯幅半導体に加えて、承認しうる低い抵抗率のp型S, CdSe, ZnS及びZnSeをつくることができる。

第2補償種としての水素と、所望第1ドーパントとを同時に結晶構造中に導入する第1の方法は、ジョイント拡散 (joint diffusion) 技術による。若干のドーパントは、かなり低い温度で拡散する。拡散速度を調べるには、ケーシー・ジュニア・エイチ・シー Casey, Jr., H. C.) らの「固体内点欠陥 (Point Defects in Solid s)」クロウフォード・ジュニア・ジェイ・エイチ Crawford, Jr., J. H.) ら編集者、第2巻、163頁 (プレナム・プレス Plenum Press)、ニューヨーク1975年) 参照。したがって、ジョイント拡散によるH及び第1ドーパントの同時導入の為に広範囲の条件及び温度を利用することができる。

また、水素及び所望の第1ドーパントを結晶成長中に同時に導入することもできる。一つの要求されることは、水素を半導体中に保持するために成長温度が十分低いことである。したがって、約100℃以下の温度が望ましい。水素及びドーパントの同時導入の更に別の技術は、既知のイオン注入技術を用いることである。

例として、p型セレン化亜鉛を従来の方法により、通常の高い温度、すなわち、400℃以上で製造することができる。p型セレン化亜鉛は、代表的な場合、ナトリウムをZn置換位置に及び/又は空素をSe置換位置に有することができる。水素は、所望の第1アクセプタドーパントと共に同時に導入され、これらの条件下に、同時に導入されたアクセプタ不純物を有効に補償し、アクセプタ不純物の溶解度を増すドナー不純物のように作用する。代表的な場合、p型セレン化亜鉛は、間げき位置に行く第1族金属のようなドナーにより強く補償される傾向がある。また、汚染ドナーが故意でなくセレン化亜鉛基板に導入された場合も、補償が起こる。水素は、比較的高濃度で利用されるので、補償ドナーとして作用し、汚染ドナーの存在を相当に制限する。水素が優先的に除かれると、適当に低い補償、したがって適当に低い抵抗率を有するp型セレン化亜鉛が残る。

所望のアクセプタ又はドナー不純物を半導体中に残しながら、補償水素を選択的に除く若干の方法が知られている。例えば、同一温度で第1ドーパントの外への拡散の速度に比べて材料からの水素の比較的速い外への拡散を起こすのに十分な温度に材料を加熱することができる。約100～500℃、いっそう、好ましくは約150～450℃の温度が一般に有効である。実際の好ましい温度は、使用する特定の第1ドーパント種を含む多くの因子に依存する。水素の高い移動度により、水素は、それより移動度の低い第1ドーパントが半導体内に残ることができるようにしながら拡散して出る。約50℃の温度がこの方法に有効であることを示した。

水素を抽出する他の既知方法を用いることができる。

例えば、p型セレン化亜鉛のような半導体を水素に対する親和力を有する金属の存在下に加熱するゲッタ方法を用いることができる。他の既知方法においては、水素を電界により誘起された水素ドリフトにより除く。所望ドーパントをかなり除くことなく水素を除く任意の方法は、この発明に従って用いることができる。

若干の半導体材料は、n型ドーパントを導入する場合、補償問題を有する。また、これらの問題は、この発明の方法により軽減することもできる。例えば、100オーム・cmより低い抵抗率を有する高導電率n型nTeをつくることは、従来実行できなかった。このような高導電率n型ZnTeを製造するために、水素を塩素のような適当な所望ドナードーパントと共に同時に導入する。半導体を放冷し、次いで水素を前記方法のいずれかにより、水素及び所望ドナードーパントを導入した温度よりはるかに低い温度で抽出する。得られたn型nTeは、かなり低い補償を有し、したがって低い抵抗率を有する。

前記基本原理を広禁止帯幅材料の種々の他の系に拡張することができることは、明らかであり、十分にドーパすることが通常は困難である材料に対して特に興味がある。

基本的に、前記のように、第1及び第2ドーパントの

適当な補償対を選択することにより、結晶中に導入される第1ドーパント量を単独導入時の結晶中の第1ドーパントの溶解度より大きくすることができる。次いで、第2ドーパントを優先除去することにより、代表的には結晶中の第2ドーパントのいっそう高い移動度を利用することにより、結晶は第1ドーパントのいっそう高い、非平衡濃度を有することになる。銅及び金は、第2ドーパントとして使用する同様な他の選択例である。

また、この発明がトランジスタ及び注入型レーザーのような電子デバイスの種々の他の型の形成を可能にすることも明らかである。

更に、第1及び第2ドーパントの補償対を含む層を形成するためにLPE及びMOCVDを用いる例を述べたが、分子線エピタクシー(MBE)を含む他の技術が可能である。

【図面の簡単な説明】

第1図は、この発明の実施例に従って製造されたnSeのp-nダイオードの断面略図である。

10……p-n接合セレン化亜鉛ダイオード

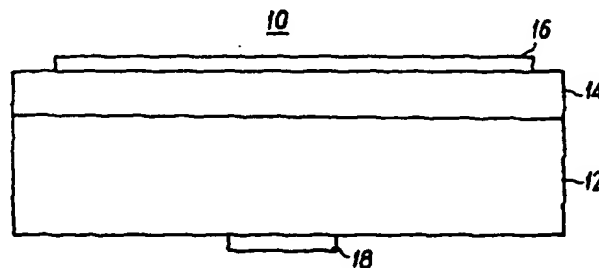
12……セレン化亜鉛n型スライス

14……p型層

16……金薄膜

18……インジウム点状体

【第1図】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭64-82575 (J P, A)
 特開 平1-175778 (J P, A)
 特開 昭63-271982 (J P, A)
 特開 昭62-47175 (J P, A)
 特開 昭62-101091 (J P, A)
 特開 昭63-160344 (J P, A)
 特開 昭63-184343 (J P, A)
 特公 昭49-33910 (J P, B1)

- (58)調査した分野(Int. Cl.°, DB名)
 C30B 28/00 - 35/00
 H01S 3/096 - 3/19
 H01L 33/00
 WPI/L (QUESTED)
 EPAT (QUESTED)
 PCI (DIALOG)